Ueber die
Constitution der Säureamide.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt

von

Anton Steiner

aus Bocholt.

Tag der mündlichen Prüfung: 28. October 1896.

Hannover.

Druck von Gustav Jacob.

1896.

Ueber die
Constitution der Säureamide.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt

von

Anton Steiner

aus Bocholt.

Tag der mündlichen Prüfung: 28. October 1896.

Hannover.

Druck von Gustav Jacob.

1896.

Lange wurde für die Säureamide die Constitution $R-C\begin{matrix}=O\\-NH_2\end{matrix}$ als feststehend angenommen. Die durch diese Formel ausgedrückte Struktur schien in jeder Beziehung sowohl der Bildung der Säureamide nach den zahlreichen Verfahren, als auch ihren Eigenschaften und dem bis dahin bekannten Verhalten bei der Einwirkung anderer Agentien völlig zu entsprechen.

Bei fortschreitender Kenntniss dieser Körperklasse war jedoch diese Formel nicht mehr allen Verhältnissen anzupassen. Besonders waren es die Beobachtungen von *Tafel* und *Enoch*[1]), welche eine andere Struktur möglich erscheinen liessen. Diese Forscher zeigten, dass bei der lange bekannten Vertretung von Wasserstoff in der Gruppe $-CONH_2$ durch gewisse Metalle diese Metalle sich nicht an Stickstoff, sondern an Sauerstoff anlegen. Indem sie Säureamide mit der äquivalenten Menge Silbernitrat und der zur Bindung der Salpetersäure nöthigen Menge Alkalilauge zusammen brachten, stellten sie Silberverbindungen her, denen sie die Zusammensetzung $R-C\begin{matrix}=NH\\-OAg\end{matrix}$ zuschrieben. Diese Auffassung stützt sich darauf, dass derartige Silbersalze bei der Reaktion mit Jodalkylen Imidoäther liefern, die mit den nach dem Verfahren von *Pinner* hergestellten identisch sind und die durch die Formel $R-C\begin{matrix}=NH\\-OR'\end{matrix}$ ausgedrückte Struktur besitzen.

Da bei einer so einfachen Reaktion kein Grund vorliegt, zunächst eine Umlagerung anzunehmen, schien es geboten, für die Säureamide selbst die analoge Struktur ebenfalls in Betracht zu ziehen und dieselben eventuell als Imidohydrine $R-C\begin{matrix}=NH\\-OH\end{matrix}$ aufzufassen.

---

[1]) Ber. d. chem. Ges. 23, 103.

Nef[1]) sagt: „Durch die interessanten Untersuchungen von *Tafel* und *Enoch* und von *Comstock* und *Kleeberg*[2]) ist es sehr wahrscheinlich geworden, dass die Säureamide die Formel $R-C\begin{matrix}=NH\\-OH\end{matrix}$ besitzen."

Im Gegensatz hierzu hält *Claisen*[3]) die Ansicht von *Nef*, dass die einfachen und monosubstituirten Säureamide als hydroxylhaltige Körper $HN=C(OH)-R$ und $R'N=C(OH)-R$ zu betrachten seien, nicht für berechtigt. Allerdings seien ja vereinzelte Derivate bekannt, welche dieser desmotropen Form entsprechen (z. B. das von *Tafel* und *Enoch* aus Benzamidsilber dargestellte O-Aethylderivat $HN=C[OC_2H_5]C_6H_5$), jedoch sei es verkehrt, aus der Existenz dieser Verbindungen im Gegensatz zu dem sonstigen Verhalten schliessen zu wollen, dass die Säureamide allgemein die obige Formel besitzen. In den wenigen Fällen, wo O-Derivate der Säureamide entstehen, liege entweder der Vorgang ganz klar, wie z. B. bei der Bildung der *Pinner*'schen Imidoäther, oder man habe genügenden Grund, einen abnormen Reaktionsverlauf anzunehmen, wie bei der Umsetzung der Silbersalze mit Jodalkylen.

In seiner Monographie „Die Imidoäther und ihre Derivate" spricht sich auch *Pinner*[4]) über diese Verhältnisse aus. Er weisst darauf hin, dass sämmtliche salzsauren Imidoäther selbst bei Ausschluss aller chemischen Angriffsmittel bei gewöhnlicher Temperatur langsam, schnell beim Erhitzen in Chloralkyl und Säureamid zerfallen:

$$R-C\begin{matrix}=NHHCl\\-OR'\end{matrix}=R-CONH_2+R'Cl$$

Bei der Alkylirung der Säureamide entstehen die Imidoäther, nicht die erwarteten Alkylamide; beim Erhitzen der Salze der Imidoäther entstehen die Säureamide, nicht die erwarteten isomeren Imidohydrine. Der Verlauf der Zersetzung der salzsauren Imidoäther lässt sich am leichtesten erklären,

---

[1]) Annalen 270, 293.
[2]) Amer. chem. Journ. 12, 493.
[3]) Annalen 287, 360.
[4]) *Pinner*, 5 bis 9.

wenn man die Reaktion als Verseifung der Aether durch die Salzsäure auffasst:

$$R-C\begin{matrix}=NH\\-OR'\end{matrix}+HCl=R-C\begin{matrix}=NH\\-OH\end{matrix}+R'Cl$$

Wir können demnach die Säureamide auch wegen der leichten Bildung derselben aus den salzsauren Imidoäthern als Imidohydrine auffassen.

Durch Essigsäureanhydrid werden die salzsauren Imidoäther in der Weise zersetzt, dass die Alkylgruppe durch Acetyl ausgetauscht wird:

$$R-C\begin{matrix}=NH\,HCl\\-O\,C_2H_5\end{matrix}+(C_2H_3O)_2O=$$
$$R-C\begin{matrix}=NH\\-O\,C_2H_3O\end{matrix}+C_2H_3O_2-C_2H_5+HCl$$

Die so entstehenden Verbindungen, welche als Imidoacetate aufgefasst werden könnten, sind aber identisch mit den gleich zusammengesetzten gemischten sekundären Säureamiden. So ist beispielsweise das Benzimidoacetat, welchem die Constitution $C_6H_5C\begin{matrix}=NH\\-O\,C_2H_3O\end{matrix}$ zukommen sollte, weil es aus Benzimidoäther nach der obigen Umsetzung mittelst Essigsäureanhydrid entsteht, identisch mit dem aus Benzamid und Essigsäureanhydrid entstehenden Acetylbenzamid, welchem gewöhnlich die Constitution $C_6H_5-CO-NH-C_2H_3O$ zugeschrieben wird. Wenn man nicht die beiden Formen $R-C\begin{matrix}=NH\\-OR'\end{matrix}$ und $R-C\begin{matrix}=O\\-NHR'\end{matrix}$, wo R' ein Säureradikal bedeutet, als tautomer betrachten will, so würde den gemischten sekundären Säureamiden die erstere der beiden Formeln, also $R-C\begin{matrix}=NH\\-OR'\end{matrix}$ zukommen, woraus wiederum für die Säureamide selbst die Formel $R-C\begin{matrix}=NH\\-OH\end{matrix}$ folgen würde. Es ist aber nicht sehr wahrscheinlich, dass die beiden Formen $R-C\begin{matrix}=NH\\-OR'\end{matrix}$ und $R-C\begin{matrix}=O\\-NHR'\end{matrix}$ tautomer sind, da alsdann nicht einzusehen wäre, warum in dem Falle, wo R' ein Alkyl ist, die beiden

Formen wesentlich von einander verschieden sind. Wenn also z. B. $C_6H_5-C\begin{matrix}=NH\\-O\,C_2H_5\end{matrix}$ wesentlich verschieden ist von $C_6H_5C\begin{matrix}=O\\-NH\,C_2H_5\end{matrix}$, so sollte auch $C_6H_5-C\begin{matrix}=NH\\-O\,C_2H_3O\end{matrix}$ verschieden sein von $C_6H_5C\begin{matrix}=O\\-NH\,C_2H_3O\end{matrix}$. Es bleibt demnach nichts übrig, als anzunehmen, dass die Verbindungen der Gattung $RCONHR'$ uns zur Zeit noch unbekannt sind.

Eigenthümlich musste es erscheinen, dass die von *Tafel* und *Enoch* angegebene Herstellung der Silberverbindung von Säureamiden nur bei Repräsentanten der aromatischen Reihe gelungen war. In Betrachtung dieser Verhältnisse drängt sich die Frage auf, ob vielleicht die Struktur bei den beiden Klassen verschieden sei.

Das abweichende Verhalten der Säureamide der aromatischen im Vergleich zu denen der aliphatischen Reihe brachte *Eschweiler* zu der Vermuthung, dass wahrscheinlich beide Formen existiren und veranlasste denselben, diese Verhältnisse experimentell zu prüfen.

Derselbe ging dabei von folgender Ueberlegung aus. Sind die Imidohydrine existenzfähig, so können dieselben wahrscheinlich erhalten werden, wenn man ein Säurenitril unter geeigneten Bedingungen verseift.

$$RCN + H_2O = RC\begin{matrix}NH\\OH\end{matrix}$$

Um nun unter möglichst einfachen Verhältnissen und unter Anwendung zarter Reaktionen zu arbeiten, wählte *Eschweiler* das Glykolsäurenitril, dessen leichte Verseifbarkeit durch Wasser allein er bei seinen früheren Versuchen mit diesem Körper kennen gelernt hatte.

In der That erhielt derselbe nun auch beim Erhitzen einer wässrigen Lösung des Glykolsäurenitrils im geschlossenen Rohr auf 130° neben einigen anderen Reaktionsprodukten (Imidoacetonitril, Nitriloacetonitril und Glykolsäure) einen Körper, welcher die gleiche Zusammensetzung und Molekulargrösse, wie das Glykolamid und das damit isomere Glykokoll besitzt, aber in seinen Eigenschaften von diesen beiden Verbindungen völlig verschieden war. Der Schmelzpunkt dieses Körpers

lag bei 160 bis 161°. Für dieses Isomere war nun nach der ganzen Sachlage und besonders auch in Anbetracht der Bildungsweise in erster Linie die Imidohydrinformel $HOCH_2C\begin{matrix}NH\\OH\end{matrix}$ in Betracht zu ziehen.

Auf Veranlassung von *Eschweiler* unternahm es Verfasser dieser Arbeit, Beweise für die vermuthete Formel zu suchen.

Der Struktur nach würde das Imidohydrin in naher Beziehung zu den Imidoäthern stehen, und liess sich wohl hoffen, dass man, wenn diese Annahme über die Struktur des neuen Körpers richtig war, vom Imidoäther zum Imidohydrin und umgekehrt vom Imidohydrin zum Imidoäther würde gelangen können und damit eine Stütze für die Formel gewonnen würde.

Der dieser Verbindung entsprechende Imidoäther war bis dahin nicht bekannt und waren deshalb meine Versuche zunächst auf seine Herstellung und das Studium seiner Eigenschaften gerichtet.

Pinner[1]) giebt über die salzsauren Imidoäther an, dass fast sämmtliche Cyanide, so auch Cyanhydrine befähigt seien, Alkohol und Salzsäure zu addiren nach folgender Gleichung:

$$R-CN+R'OH+2HCl=RC\begin{matrix}\diagup NH_2HCl\\-OR'\\\diagdown Cl\end{matrix}$$

dass aber diese Verbindungen sehr unbeständig seien und Salzsäure abspalten, wodurch sie in die beständigeren salzsauren Imidoäther übergehen:

$$R-C\begin{matrix}\diagup NH_2HCl\\-OR'\\\diagdown Cl\end{matrix}=R-C\begin{matrix}=NHHCl\\-\quad OR'\end{matrix}+HCl$$

Pinner stellte von den Oxysäuren der aliphatischen Reihe verschiedene salzsaure Imidoäther dar, so z. B den salzsauren Laktimidoäther, worüber er sagt, dass der salzsaure Laktimidoäthyläther nur als schmierige Masse zu erhalten sei und sich rasch zersetze, während der salzsaure Laktimidoamyläther besser haltbar und bei den von ihm angegebenen Vorsichtsmassregeln krystallinisch zu erhalten sei.

Ich versuchte nun nach dem von *Pinner* über die salzsauren Imidoäther angegebenen Herstellungsverfahren den salzsauren Glykolimidoäther zu bekommen.

---

[1]) Die Imidoäther und ihre Derivate.

Salzsaurer Glycolimidoäthyläther.

$$CH_2OHC\begin{matrix}=NHHCl\\ -OC_2H_5\end{matrix}$$

Pinner benutzte zur Darstellung der salzsauren Imidoäther die Säurenitrile oder die Cyanhydrine und stellte ich mir das der Glykolsäure entsprechende Cyanhydrin her durch Mischung einer etwa 30 bis 40 prozentigen Blausäure mit einem Form- oder Methyl-Aldehyd von 38 bis 40 Prozent. Diese wässrige Lösung von Methylencyanhydrin wurde mit so viel Aether ausgeschüttelt, dass der ätherische Auszug etwa 15 bis 20 Prozent Cyanhydrin enthielt, und letzterer dann über entwässertem Kupfersulfat vom anhängenden Wasser befreit. Eine so bereitete ätherische Lösung von Methylencyanhydrin wurde mit einem geringen Ueberschuss der berechneten Menge absoluten Aethylalkohol gemischt und in diese Mischung unter guter Kühlung durch Schwefelsäure getroknetes Salzsäuregas bis zur völligen Sättigung eingeleitet. Schon nach kurzer Zeit schied sich während des Einleitens der Salzsäure ein Theil des salzsauren Imidoäthers ab. Nach und nach wurde die Abscheidung stärker und gab gegen Ende der Operation eine harte zusammenhängende Krystallmasse, die nur schwer ohne Zertrümmerung des Kolbens aus diesem entfernt werden konnte. Der Kolben sammt Inhalt wurde noch, um die Abscheidung des salzsauren Imidoäthers zu einer vollständigen zu machen, eine Nacht hindurch gut verkorkt in der Kälte stehen gelassen. Nachdem dann die Krystallmasse durch Absaugen mit der Wasserstrahlluftpumpe von der Flüssigkeit getrennt war, wurde sie über Aetzkali und Schwefelsäure getroknet.

Der so erhaltene salzsaure Glykolimidoäthyläther bestand aus mikroscopisch kleinen, flachen säulenförmigen Krystallen. Die wässrige Lösung zeigte selbst bei einem drei Wochen lang über Aetzkali und Schwefelsäure getrocknetem Präparat saure Reaktion. Der Schmelzpunkt liess sich nicht genau bestimmen, wohl der beigemengten Zersetzungsproducte wegen. Eine Probe der einen Darstellung begann bei 70° zu schmelzen, eine Probe einer anderen Darstellung bei 75°.

Die Anwendung völlig wasserfreier Materialien vorausgesetzt, erhält man eine reichliche Ausbeute an salzsauren Imidoäther von guter Beschaffenheit, wenn man folgende Bedingungen bei der Herstellung beachtet.

1) Die ätherische Lösung des Cyanhydrins darf nicht zu konzentrirt sein; am besten nimmt man eine 15 bis 20 prozentige Lösung.
2) Es empfiehlt sich, den salzsauren Imidoäther in kleinen Portionen aus etwa je 100 bis 150 ccm. Cyanhydrinlösung herzustellen, um eine genügende Kühlung der Flüssigkeit während des Einleitens der Salzsäure zu ermöglichen.
3) Das Einleiten der Salzsäure ist so lange fortzusetzen, bis die ätherische Flüssigkeit völlig damit gesättigt ist.

Bei diesen Darstellungen wurde, wie sonst bei vielen von *Pinner* hergestellten salzsauren Imidoäthern, nicht bemerkt, dass ein Ueberschuss von Aethylalkohol störend wirkt.

Der so hergestellte salzsaure Glykolimidoäthyläther bildet nun das Ausgangsmaterial für die folgende Arbeit und war mir daher zunächst daran gelegen, denselben in seinen Eigenschaften sowohl, wie auch in seiner Natur und seinem chemischen Verhalten anderen Körpern gegenüber etwas genauer kennen zu lernen. *Pinner*'s schon Anfangs erwähnte Abhandlung „über die Imidoäther und ihre Derivate" diente mir hierbei als Richtschnur. Derselbe giebt an, er habe aus den salzsauren Imidoäthern bei gewissen Versuchen die entsprechenden Säureamide erhalten. Diese Versuche *Pinner*'s wandte ich in Folgendem auf den salzsauren Glykolimidoäther an, um festzustellen, ob das gewöhnliche Glykolamid oder vielleicht dessen Strukturisomeres bei dem einen oder anderen Versuche gebildet werde. Ich begann mit der

Behandlung des salzsauren Glykolimidoäthers mit wässrigem Ammoniak.

Pinner[1]) erwähnt, dass durch Versetzen von salzsaurem Glutarimidoäther mit wässrigem Ammoniak das sonst in der

[1]) *Pinner*, Seite 50.

Litteratur nicht beschriebene Glutarsäureamid gewonnen werden könne, ebenso, dass bei Darstellung der Amidine aus den salzsauren Imidoäthern mittelst Ammoniak die Gegenwart von Wasser auszuschliessen sei, da sonst leicht das betreffende Säureamid entstehe[1]) nach folgenden Gleichungen:

$$R-C\begin{matrix}=NHHCl\\ OR'\end{matrix} + H_2O = R-C\begin{matrix}=O\\ OR'\end{matrix} + NH_4Cl$$

$$R-C\begin{matrix}=O\\ =OR'\end{matrix} + NH_3 = R-C\begin{matrix}=O\\ NH_2\end{matrix} + HOR'$$

Um nun den salzsauren Glykolimidoäther auf diese Reaktion zu prüfen, wurde eine Probe desselben mit wässrigem Ammoniak übergossen, erhitzt und auf dem Wasserbade möglichst zur Trockne gedampft, dann über Schwefelsäure völlig getrocknet. Es trat vorübergehend der Geruch nach Glykolsäureäthyläther auf. Die zurückbleibende Krystallmasse wurde mit absolutem Alkohol am Rückflusskühler ausgekocht. Ungelöst blieb ein ziemlicher Rückstand, der sich als Salmiak erwies. Das Filtrat wurde zur Krystallisation gebracht und erhielt ich nach dem Entfärben und öfteren Umkrystallisiren farblose Krystalle, deren Schmelzpunkt bei 120° lag. Es wurde bei dieser Operation also analog den oben angegebenen Formeln zunächst Glykolsäureäthyläther gebildet, der durch das vorhandene Ammoniak in Glykolsäureamid umgewandelt wurde.

Ein Versuch, dieses so erhaltene Glykolsäureamid wieder in den salzsauren Imidoäther überzuführen, misslang. Dasselbe wurde zu diesem Zweck in Alkohol gelöst, mit Aether versetzt und in die Lösung trocknes Salzsäuregas geleitet. Es schied sich Salmiak ab. Das Filtrat der Destillation unterworfen gab im Destillat nichts Nachweisbares und hinterliess im Destillirkolben einen braun gefärbten Rückstand.

Ich versuchte dann festzustellen, wie der salzsaure Glykolimidoäther sich gegen Wasser allein verhalte. *Pinner* sagt:[2]) „Durch Wasser werden sämmtliche salzsäure Imidoäther in Säureäther und Salmiak zerlegt nach folgender Gleichung:

$$R-C\begin{matrix}=NHHCl\\ OR'\end{matrix} + H_2O = R-C\begin{matrix}=O\\ OR'\end{matrix} + NH_4Cl$$

[1]) *Pinner*, Seite 89.

[2]) *Pinner*, Seite 6.

Aus dem Verhalten des salzsauren Glykolimidoäthers gegen wässriges Ammoniak geht mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit hervor, dass sein Verhalten gegen Wasser den obigen Angaben *Pinner's* entspreche.

Behandlung des salzsauren Glykolimidoäthers mit Wasser.

Der salzsaure Imidoäther wurde in Wasser gelöst, die Lösung 5 Minuten lang auf dem Wasserbade erhitzt und dieselbe dann 4 bis 5 Tage bei Seite gestellt. Hierauf wurde zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen, wobei Salmiak ungelöst blieb. Das Filtrat reagirte sauer und gab nach Zusatz von Wasser und kohlensaurem Kalk nach dem Erhitzen ein Filtrat, welches beim Eindunsten glykolsauren Kalk abschied Die saure Reaktion scheint die Bildung des Glykolsäureäthers verhindert zu haben.

Eine zweite Lösung von salzsaurem Glykolimidoäther in Wasser wurde nach Zusatz einiger Tropfen Aetzkalilösung zur Abstumpfung der etwa vorhandenen freien Säure sofort der Destillation unterworfen. Das Thermometer stieg nicht über 103°. Das Destillat hatte den Geruch des Glykolsäureäthyläthers angenommen. Es schied auf Zusatz von Aetzkali und Jod beim Erwärmen Jodoform ab. Letztere Reaktion tritt nicht nur bei Anwesenheit von Aethylalkohol, sondern auch von Glykolsäureäthyläther auf. Da eine Zerlegung des salzsauren Imidoäthers durch Wasser kaum in einem anderen Sinne erfolgen kann, wie in dem von *Pinner* angegebenen, so würde die hier auftretende Jodoformreaktion auf Anwesenheit von Glykolsäureäthyläther hinweisen.

Ueber das Verhalten der salzsauren Imidoäther gegen Alkohole sagt *Pinner*:[1]) „Die salzsauren Imidoäther werden durch Alkohole im Allgemeinen sehr langsam zersetzt unter Bildung von Salmiak und Säureäther, es erfolgt jedoch die Zersetzung schnell und normal bei den salzsauren Formimidoäthern unter Bildung von Orthoameisensäureäthern. Bei allen anderen salzsauren Imidoäthern sind nur die gewöhnlichen Säureäther erhalten.

[1]) *Pinner*, Seite 8.

Behandlung des salzsauren Glykolimidoäthers mit Alkohol.

Salzsaurer Glykolimidoäther wurde mit absolutem Alkohol übergossen und 5 Tage lang bei Seite gestellt, während welcher Zeit häufig umgeschüttelt wurde. Es hatte sich Salmiak abgeschieden. Das Filtrat wurde der fraktionirten Destillation unterworfen. Nachdem das Thermometer auf 100° gestiegen war, fing ich das zwischen 100 und 170° übergehende für sich auf und konnte hieraus durch Fraktioniren eine ziemliche Menge reinen Glykolsäureäthyläther bei 155° siedend herstellen. Ein nochmaliger Versuch gab dasselbe Resultat. Der salzsaure Glykolimidoäther geht also beim Erhitzen mit Alkohol leicht in den Glykolsäureäther über.

Beim Erhitzen der salzsauren Imidoäther für sich spalten sich dieselben in Chloralkyl und Säureamid[1]). Auch dieser Versuch wurde auf den salzsauren Glykolimidoäther angewandt.

Salzsaurer Glykolimidoäther für sich erhitzt.

Eine Probe desselben wurde im trocknen Rohr bis auf 150° erhitzt. Das entweichende Gas brannte mit blaugrüner Flamme und liess daher auf entstandenes Chloräthyl schliessen. Der Versuch wurde mit gewogenen Mengen wiederholt. 2,258 gr des salzsauren Imidoäthers wurden im gewogenen Kölbchen (54,942 gr mit Inhalt) eine Stunde lang auf 150° erhitzt und mittelst Durchleiten eines trocknen Luftstroms alle flüchtigen Stoffe entfernt. Nach dem Erkalten wog der Kolben mit Inhalt 53,9815 gr. Die 2,258 gr der angewandten Substanz hatten demnach 0,9605 gr verloren. Es entspricht dies 42,53 % Chloräthyl. Wäre der salzsaure Imidoäther völlig rein, ohne Beimengung von Zersetzungsprodukten gewesen, so hätten nach der Berechnung 46,237 % Chloräthyl entweichen müssen, denn nach der von *Pinner* angegebenen Formel setzen sich die salzsauren Imidoäther beim Erhitzen glatt um in Chloralkyl und Säureamid:

$$R\ C \begin{matrix} = N\,H\,H\,Cl \\ O\,R' \end{matrix} = R\ C \begin{matrix} = O \\ N\,H_2 \end{matrix} + R'\,Cl$$

[1]) *Pinner*, Seite 5.

Der Rückstand löste sich in Alkohol und erwies sich als Glykolamid, Schmelzpunkt 120°.

Ein Versuch, darin bestehend, dass der salzsaure Imidoäther im Vakuum bei 150 mm Druck und 59° eine halbe Stunde lang erhitzt wurde, ergab als Rückstand ebenfalls Glykolamid, Schmelzpunkt 120°.

Bringt man Ammoniak in absolut weingeistiger Lösung mit trocknem salzsauren Imidoäther zusammen, so findet eine ganz andere Umsetzung statt, wie bei Gegenwart von Wasser; es entstehen die sog. Amidine, deren Bildung *Pinner*[1]) durch folgende Formeln erläutert:

Zunächst entsteht durch Einwirkung des Ammoniaks auf den salzsauren Imidoäther der freie Imidoäther:

$$R-C\begin{matrix}-NHHCl\\-OR'\end{matrix}+NH_3 \quad R-C\begin{matrix}=NH\\-OR'\end{matrix}+NH_4Cl$$

Der Ueberschuss von Ammoniak wirkt sofort auf den freien Imidoäther ein, indem freies Amidin und Alkohol gebildet wird:

$$R-C\begin{matrix}=NH\\-OR'\end{matrix}+NH_3 = R-C\begin{matrix}=NH\\-NH_2\end{matrix}+HOR'$$

Der nach der ersten Formel entstandene Salmiak setzt sich dann mit dem freien Amidin um in salzsaures Amidin und freies Ammoniak:

$$R-C\begin{matrix}=NH\\-NH_2\end{matrix}+NH_4Cl = R-C\begin{matrix}=NHHCl\\-NH_2\end{matrix}+NH_3$$

Salzsaurer Glykolimidoäther mit weingeistigem Ammoniak.

Ich prüfte nun im Folgenden das Verhalten des salzsauren Glykolimidoäthers gegen weingeistiges Ammoniak, indem ich nach den Angaben *Pinner*'s hierüber verfahrend trocknen salzsauren Imidoäther mit einem Ueberschuss von weingeistigem Ammoniak übergoss und 8 Tage lang unter zeitweiligem Umschütteln hinstellte. Die Amidinbildung zeigte sich bald. Die Flüssigkeit wurde dann vom ausgeschiedenen Salmiak und ungelöstem salzsauren Amidin abfiltrirt, der erhaltene Rückstand nochmal mit heissem Alkohol ausgezogen, die erhaltenen

[1]) *Pinner*, Seite 9 und 86.

Filtrate vorsichtig bei 50° eingeengt und dann über Schwefelsäure weiter eingedunstet. Es schieden sich grosse quadratische, tafelförmige Krystalle aus, zwischen denen andere Krystalle von federartiger Form sichtbar waren. Durch Entfärben mit Kohle und Umkrystallisiren aus Alkohol erhielt ich dieselben rein und zwar nur in der federartigen Krystallform. Der Schmelzpunkt lag bei 145 bis 146°. Eine weingeistige Lösung bis über den Siedepunkt des Alkohols erhitzt, schied sofort Salmiak ab. Die Krystalle lösen sich in kaltem Weingeist schwer, in heissem Weingeist und in Wasser leicht. Auch aus Wasser krystallisiren dieselben wieder rein aus. Die wässrige Lösung gab auf Zusatz von Silbernitrat einen reichlichen Niederschlag von Chlorsilber. Der entstandene Körper war salzsaures Glykolamidin.

Um das Glykolamidin frei zu erhalten, versetzte ich zunächst nach *Pinner* eine Lösung des salzsauren Salzes in Wasser mit Kalilauge. Es zersetzte sich sofort unter reichlicher Ammoniakentwicklung. Eine weitere Portion des salzsauren Amidins wurde in Alkohol gelöst und mit frisch gefülltem, erst mit Wasser, dann mit Alkohol ausgewaschenem Silberoxyd im Ueberschuss versetzt und nach 12stündigem Stehen abfiltrirt. Das Filtrat enthielt freies Ammoniak und liess eine Probe desselben mit Salpetersäure übersättigt Chlorsilber fallen. Es wurde daher über Schwefelsäure getrocknet, der Rückstand mit Alkohol aufgenommen und filtrirt. Auch diese Lösung schied auf Zusatz von Salpetersäure Chlorsilber ab. Beim Erhitzen der daraus erhaltenen Krystalle hinterliessen dieselben einen Rückstand von Silber. Es war demnach auch auf diesem Wege kein freies Amidin zu erhalten.

Um festzustellen, ob eine kürzere resp. momentane Einwirkung von Ammoniak in weingeistiger Lösung vielleicht nicht bis zur Amidin-, sondern zur Amidbildung führte, wiederholte ich den obigen Versuch, bei dem ich das salzsaure Glykolamidin erhielt, mit dem Unterschiede, dass die Mischung des salzsauren Imidoäthers mit weingeistigem Ammoniak sofort filtrirt und das Filtrat dann im Vakuum destillirt wurde. Der Rückstand war farblos, wurde nochmals umkrystallisirt und getrocknet. Der Schmelzpunkt lag bei 145 bis 146°. Die

wässrige Lösung gab nach dem Ansäuren mit Salpetersäure durch Silbernitrat eine reichliche Abscheidung von Chlorsilber. Es hatte sich demnach schon bei dieser kurzen Einwirkung des Ammoniaks salzsaures Amidin gebildet.

Die im Vorangehenden mit dem salzsauren Glykolimidoäther ausgeführten Reaktionen beweisen, dass derselbe mit nur geringen Abweichungen das für die salzsauren Imidoäther von *Pinner* im Allgemeinen angegebene Verhalten zeigt.

Im Anschluss hieran will ich noch einige von mir ausgeführte Versuche angeben, die dem Hauptzweck der Arbeit entsprechend darauf hinzielen, aus dem salzsauren Imidoäther das Amid resp. dessen Strukturisomeres zu erhalten.

a. Salzsaurer Glykolimidoäther wurde sofort nach der Darstellung mitsammt dem noch überstehenden salzsäurehaltigen Aether der Destillation aus dem Wasserbade unterworfen und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen. Es blieb reichlich Salmiak zurück und der Alkoholauszug hinterliess nach dem Eindampfen eine gelbe Flüssigkeit von stark saurer Reaktion, aus der Krystalle nicht erhalten wurden.

b. Salzsaurer Glykolimidoäther wurde in Wasser gelöst und diese Lösung direkt aus dem Vakuum destillirt. Der Rückstand enthielt ebenfalls Salmiak und konnte ausser letzterem kein anderer kristallisirbarer Körper erhalten werden.

Da der salzsaure Imidoäther bei allen Versuchen, bei denen aus demselben das Amid entstand, jedesmal das gewöhnliche Glykolamid lieferte und nicht das von mir gesuchte Isomere, so versuchte ich nun die Herstellung des freien Imidoäthers aus dem salzsauren Imidoäther, um durch den ersteren eventuell zu dem der Zusammensetzung desselben entsprechenden Amid zu gelangen; ich bediente mich dazu wieder der Vorschriften *Pinner's* über dessen Herstellung. Derselbe[1]) sagt, man könne die freien Imidoäther leicht aus ihren salzsauren Salzen durch Kali oder Natronlauge, besser durch eine konzentrirte etwa 33 prozentige Kaliumkarbonatlösung darstellen. Beide Darstellungsmethoden versuchte ich.

[1]) *Pinner*, Seite 7.

Freier Glykolimidoäthyläther.

$$CH_2OHC\begin{matrix}NH\\O\,C_2H_5\end{matrix}$$

Zunächst wurde salzsaurer Imidoäther in einen Ueberschuss von Natronlauge eingetragen. Es trat schon bei gewöhnlicher Temperatur unter reichlicher Ammoniakentwicklung Zersetzung ein und war es mir nicht möglich, auf diese Weise eine Bildung von freiem Imidoäther nachzuweisen.

Ich wandte dann eine 33 prozentige Kaliumkarbonatlösung an, und arbeitete auch hierbei im Wesentlichen nach *Pinner's* Angaben mit einigen Abänderungen, die nach mehrmals wiederholten Versuchen sich für diesen Imidoäther als nothwendig erwiesen. Nachdem salzsaurer Imidoäther vom überstehenden Aether abfiltrirt und mit wasserfreiem Aether nachgewaschen war, wurden von dem noch mit Aether durchtränkten Präparat etwa 50 gr abgewogen und diese in kleinen Portionen in eine abgekühlte 33 prozentige Kaliumkarbonatlösung eingetragen, deren Menge so bemessen war, dass der Kaliumkarbonatgehalt der Lösung etwa das Doppelte der nach der Formel berechneten Menge betrug. Es schied sich auf der Oberfläche alsbald eine ätherisch ölige Schicht ab von eigenthümlichem nebenbei äthylätherartigem Geruch, welche, nachdem die ganze Menge des salzsauren Imidoäthers eingetragen war, sofort mittelst Pipette abgehoben wurde mit der Vorsicht, dass von der unten befindlichen Kaliumkarbonatlösung so wenig wie möglich mit in den Aether hineingelangte. Nachdem auf diese Weise eine grössere Menge dieser öligen Substanz hergestellt war, wurde dieselbe sofort zu weiteren Versuchen angewandt.

Mehrere Versuche, den freien Imidoäther aus vorher völlig getrockneten salzsauren Imidoäther mittelst Kaliumkarbonatlösung zu isoliren, misslangen. Es schied sich nichts ab und wirkt anscheinend die Kaliumkarbonatlösung sofort zersetzend auf den gebildeten freien Imidoäther. Ist hingegen der salzsaure Imidoäther noch von Aether durchtränkt, oder überschichtet man die Kaliumkarbonatlösung mit Aether, so nimmt letzterer den gebildeten freien Imidoäther wenigstens theilweise

in sich auf und entzieht ihn so der Einwirkung des Kaliumkarbonats. Dass trotzdem ein grosser Theil des gebildeten freien Imidoäthers vom Kaliumkarbonat sofort zersetzt wird und die Zersetzungsprodukte von letzterem in Lösung gehalten werden, beweist einerseits die nur geringe Ausbeute, die ich bei jeder derartigen Darstellung erhielt, anderseits das Vorhandensein grösserer Mengen organischer Substanz in der Pottaschelösung, die beim Eindampfen und Erhitzen des Rückstandes reichliche Mengen Kohle hinterliess.

Um nun die erhaltene ätherische Lösung des freien Imidoäthers vom anhängenden Wasser zu befreien, versuchte ich dieses nach *Pinner's* Angabe[1]) durch Zusatz von grösseren Mengen trocknen neutralen Chlorkalciums, mit dem ich sie einen Tag unter öfterem Umschütteln stehen liess, zu erreichen. Die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit wurde dann der Destillation unterworfen. Das Destillat bestand nur aus Aethyläther und im Kolben blieb ein kaum nennenswerther Rückstand. Das von der ätherischen Flüssigkeit durch Filtration getrennte Chlorkalcium enthielt bei genauerer Untersuchung ziemliche Mengen glykolsauren Kalk, und muss sich der Imidoäther mit dem Chlorkalcium nach dieser Richtung hin vollständig umgesetzt haben.

Ich stellte einen nochmaligen Versuch an, der dahin abgeändert wurde, dass ich zunächst die Menge des anzuwendenden Chlorkalciums vergeringerte und dann das Filtrat im Vakuum bei 150 mm Luftdruck und 45 bis 50° destillirte. Das Destillat wurde über Schwefelsäure und Aetzkali eingetrocknet und verdunstete fast vollständig unter Hinterlassung eines so geringen Krystallrückstandes, dass derselbe für weitere Untersuchungen unzureichend war.

Eine dritte Probe der ätherischen Imidoätherlösung wurde sofort ohne Zusatz auf dem Wasserbade erhitzt. Unter Entwicklung von Ammoniak bräunte sich der Rückstand und war reiner Imidoäther nicht zu erhalten.

Da die im Vorstehenden angegebenen Versuche zur Erlangung des reinen feinen Imidoäthers nicht führten, wurde

[1]) *Pinner*, Seite 7.

eine neue Menge der ätherischen Lösung des Imidoäthers sofort nach Herstellung mit nur ganz geringen Mengen neutralen Chlorkalciums versetzt, um hierdurch einerseits das anhängende Kaliumkarbonat, welches beim Erhitzen der Lösung anscheinend zersetzend wirkte, zu neutralisiren, anderseits eine durch grössere Mengen Chlorkalcium zu weit gehende Einwirkung desselben zu verhindern. Von einer Entfernung des anhängenden Wassers nahm ich bei diesem Versuche Abstand. Nachdem die Flüssigkeit so eine Nacht gestanden, wurde das Filtrat unter vermindertem Luftdruck der Destillation unterworfen. Der Luftdruck betrug 210 mm, die Temperatur stieg bis 60°. Nach Verlauf einer halben Stunde war die Destillation beendet. Das erhaltene Destillat enthielt freies Ammoniak und erwies sich im Uebrigen als aus Aethylalkohol und Wasser bestehend. Es hatte ein spec. Gewicht von 0,879.

Ich erhitzte dasselbe dann unter Zusatz von Wasser eine Stunde lang am Rückflusskühler und dampfte es hierauf zur Trockne; es hinterliess keinen Rückstand.

Der hellbraun gefärbte dickflüssige Rückstand, welcher im Kolben verblieben war, erstarrte nach dem Erkalten allmählig krystallinisch. Der freie Imidoäther war durch das anhängende Wasser völlig zersetzt worden. Nachdem ich diesen Rückstand durch Auflösen in heissem Alkohol, Entfärben mit Kohle und mehrfaches Umkrystallisiren gereinigt hatte, bekam ich Krystalle, die bei 160 bis 161° unter Zersetzung zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit schmolzen.

Dieser neu erhaltene Körper zeigte dieselben Eigenschaften, welche *Eschweiler* bei dem aus Methylencyanhydrin dargestellten Isomeren des Glykolamid fand. Er bestand aus seidenartig glänzenden sehr dünnen Krystallflittern von weisser Farbe und war sehr voluminös. In Wasser löste er sich leicht auf und schied sich beim Eindunsten unverändert aus der konzentrirten Lösung in kompakteren Krystallen wieder aus. Schwer löslich war er in heissem Alkohol, leichter in verdünntem, fast unlöslich in heissem Aceton, Chloroform, Benzol und in kaltem Alkohol. Von neutralem Chlorkalcium wurde er zersetzt. Zu diesem Zwecke wurden 0,2 gr der Substanz in einem halben ccm Wasser gelöst und die Lösung mit einem halben ccm einer

Lösung von gleichen Theilen neutralen krystallisirten Chlorkalcium in Wasser versetzt. Nach Verlauf einer Viertelstunde schied sich schon bei gewöhnlicher Temperatur glykolsaurer Kalk in so reichlicher Menge ab, dass die ganze Flüssigkeit durch die entstandenen Krystalldrusen eine feste Masse bildete.

Letzteren Versuch machte ich ebenfalls mit dem gewöhnlichen Glykolamid, welches nach *Heintz* [1]) auf die Weise hergestellt war, dass Glykolsäureäthyläther mit einem reichlichen Ueberschuss von weingeistigem Ammoniak einige Tage bei Seite gestellt und dann das Gemisch auf dem Wasserbade eingedampft wurde. Es war nicht die geringste Abscheidung bemerkbar und blieb die Flüssigkeit selbst nach dem Erhitzen zum Sieden und nach eintägigem Stehenlassen völlig klar.

Nachdem ich nun grössere Mengen des freien Imidoäthers hergestellt hatte, um damit noch eingehendere Versuche zur Gewinnung dieses neuen Körpers anzustellen, machte ich zunächst die Wahrnehmung, dass eine Destillation der Imidoätherlösung aus dem Vakuum unnöthig sei. Auch bei einfacher Destillation aus dem Wasserbade erhielt ich dasselbe Resultat. Bei späteren Versuchen zeigte sich, dass auch diese Destillation überflüssig sei. Wenn die Lösung des Imidoäthers mit wenig Chlorkalcium einen Tag gestanden hatte, schied sich eine schwere dunkle Flüssigkeit unten ab und nach dem Abfiltriren des entstandenen glykolsauren Kalks erstarrte dieselbe nach kurzer Zeit und schied den neuen Körper ab. Die obenstehende ätherische Schicht gab nach dem Abheben und Abdunsten über Schwefelsäure noch geringe Mengen dieses Körpers, hinterliess aber grösstentheils das gewöhnliche Glykolamid. Ein Zusatz von Wasser und Abdunsten des Gemisches über Schwefelsäure vermehrte die Ausbeute nicht. Auch mehrere Versuche, bei denen statt Chlorkalcium zum Neutralisiren des anhängenden Kaliumkarbonats eine geringe Menge verdünnter Salzsäure, etwa ein bis zwei Tropfen, angewandt wurde, lieferten den neuen Körper. Ebenso erhielt ich bei direkter Destillation des Imidoäthers, ohne durch einen Zusatz von Chlorkalcium oder Säure das anhängende Kaliumkarbonat

[1]) Annalen 114, 448.

zu neutralisiren, die neue Verbindung in geringer Menge neben beträchtlichen Mengen des gewöhnlichen Glykolamids.

Bei allen diesen Darstellungsmethoden war und blieb die Ausbeute des neuen Amids eine sehr geringe. Zur Unterscheidung der beiden Amide will ich das neu erhaltene Isomere mit „Glykolimidohydrin", das Glykolamid nach *Heintz* einfach mit „Glykolamid" bezeichnen. Im Nachstehenden führe ich nun noch die Versuche an, die ich zur Gewinnung einer grösseren Ausbeute an Imidohydrin anstellte, bei denen ich mit gewogenen Mengen Material arbeitete.

a. Um dem frei werdenden Imidoäther eine grössere Menge Aethyläther zur Aufnahme darzubieten, wurden 50 gr des trocknen salzsauren Imidoäthers mit 50 ccm Aethyläther zum Brei verrieben und das Ganze in eine genügende Menge (cc 150 gr) einer 33prozentigen Kaliumkarbonatlösung hineingegossen. Die abgehobene Aetherschicht gab nach Behandlung mit Chlorkalcium und eintägigem Stehenlassen nur geringe Mengen Imidohydrin. Den Versuch wiederholte ich, indem ich an Stelle der 33prozentigen Kaliumkarbonatlösung eine solche von nur 10% Gehalt anwandte. Das Resultat war nicht besser. Noch weniger erreichte ich durch Anwendung einer konzentrirteren Kaliumkarbonatlösung von etwa 50% Gehalt. Es trat dabei trotz starker Kühlung Zersetzung ein, welche sich durch den auftretenden Ammoniakgeruch anzeigte.

b. Ferner versuchte ich durch einen Zusatz der annähernd berechneten Menge Wasser zu der mit Chlorkalcium behandelten Imidoätherlösung die Ausbeute zu vermehren, ebenfalls ohne das gewünschte Resultat.

c. Eine gewogene Menge des durch Abdunsten an der Luft möglichst vom Aethyläther befreiten Imidoäther welcher ebenfalls vorher mit geringen Mengen Chlorkalcium behandelt war, wurde mit der berechneten Menge Wasser versetzt und dann im zugeschmolzenen Rohr während zwei Stunden bis auf 123° erhitzt. Die Flüssigkeit hatte sich nach dem Erkalten in zwei Schichten getheilt, deren obere ätherische farblos,

deren untere wässrige braun gefärbt war. Das Ganze gab nach dem Eindunsten und nach weiterer Behandlung mit Alkohol und Aether kein Imidohydrin.

d. Da die konzentrirte Kaliumkarbonatlösung anscheinend stark zersetzend auf den freien Imidoäther wirkte, versuchte ich denselben aus dem salzsauren Imidoäther mit Bleioxyd zu isoliren. Das Bleioxyd wirkte hingegen nur unvollständig ein und konnte ich kein genügendes Resultat mit demselben erzielen.

e. Eine Portion salzsaurer Imidoäther wurde unter Zusatz einer überschüssigen Menge Silberkarbonats, welches ich als Ersatz der Pottasche anwandte, im Vakuum destillirt. Schon bei gewöhnlicher Temperatur begann die Umsetzung in Chlorsilber. Bei der Destillation hingegen trat reichliche Ammoniakentwicklung ein, welch' letzteres das Chlorsilber grösstentheils in Lösung hielt. Nachdem der Rückstand im Kolben auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft war, erhielt ich durch Ausziehen desselben mit Alkohol eine so geringe Menge Krystalle, dass eine weitere Verarbeitung und Untersuchung derselben nicht möglich war.

f. Eine grössere Portion freien Imidoäthers wurde mit wenig Chlorkalcium wie oben behandelt, das Filtrat liess ich zum Abdunsten des Aethyläthers einige Stunden stehen. Es verblieben etwa 120 gr einer gelblichen öligen Flüssigkeit übrig. Ich setzte die zur Bildung des Imidohydrins nothwendige Menge Wasser hinzu und wurde dann die Flüssigkeit auf dem Wasserbade am Rückflusskühler eine halbe Stunde lang erhitzt. Hierbei beobachtete ich, dass sich im kälteren Theile des Rückflusskühlers eine sehr dünne Schicht grossstrahliger weisser Krystalle ansetzte, die aber beim Einstellen des Erhitzens und Abnehmen des Rohres wieder verschwanden, also jedenfalls sehr hygroscopisch waren, und über deren Beschaffenheit und Zusammensetzung daher nichts festgestellt werden konnte. Ich destillirte dann aus dem Vakuum den flüchtigen Theil ab, der Rückstand gab geringe Mengen

Imidohydrin. Aus dem Destillat war ein nennenswerther Rückstand nicht zu erhalten.

g. Nachdem ich nochmals eine Portion des ätherischen Imidoätherauszuges ohne Zusatz von Chlorkalcium durch Stehenlassen an der Luft vom Aethyläther befreit hatte, setzte ich zu den übrig gebliebenen 16 gr Flüssigkeit die berechnete Menge Wasser und liess die Mischung im zugeschmolzenen Rohr 5 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen, erwärmte dann $2^1/_2$ Stunden lang auf 50 bis 60° und dampfte den Inhalt des Rohres auf dem Wasserbade ein. Aus dem krystallinischen Rückstand erhielt ich dann als erste Krystallisation geringe Mengen Imidohydrin. Aus der Mutterlauge schieden sich reichliche Mengen des gewöhnlichen Glykolamids ab. Eine Bestimmung des Schmelzpunktes beider diente als Nachweis. Der Schmelzpunkt des erhaltenen Imidohydrins lag bei 160 bis 161°, der des Glykolamids bei 120°.

Da sämmtliche hier angeführte Versuche das Imidohydrin nicht in grösserer Menge lieferten, wurde die ursprüngliche Darstellungsmethode mit der Destillation aus dem Vakuum beibehalten, da diese immerhin noch die beste Ausbeute lieferte und stellte ich mir auf diese Weise grössere Mengen reiner Substanz her, mit denen ich im Folgenden einige Bestimmungen und Versuche ausführte.

Da das Glykolimidohydrin sich nach den oben angeführten Eigenschaften als identisch mit dem Anfangs dieser Arbeit erwähnten von *Eschweiler* gefundenen Körper erwies, wurde die Analyse auf eine Bestimmung des Stickstoffgehalts beschränkt.

Stickstoffbestimmung im **Glykolimidohydrin.**

$$CH_2OHC\begin{matrix}=NH\\-OH\end{matrix}$$

Ich bestimmte den Stickstoff als Ammoniak durch Kochen der Substanz mit Natronlauge, Einleiten des Ammoniaks in eine bestimmte Menge Schwefelsäure von bekanntem Gehalt und Zurücktitriren der nicht gebundenen Schwefelsäure mit

einer Kalilauge von bestimmtem Gehalt. Angewandt wurden 0,293 gr der Substanz. Ich fand 0,054696 gr Stickstoff. Das Glykolimidohydrin enthält demnach 18,66 Prozent Stickstoff. Berechnete Menge Stickstoff nach der Formel 18,66 Prozent.

Die Identität des Glykolimidohydrins mit dem von *Eschweiler* hergestellten Körper und die Isomerie desselben mit dem Glykolamid wurde durch die Bestimmung der Molekulargrösse des Körpers zur Gewissheit. Ich bestimmte die Molekulargrösse nach 2 Methoden.

1) Bestimmung der Molekulargrösse des **Glykolimidohydrins** nach *Raoult* (Gefriermethode).

Nach *Raoult* geschieht die Bestimmung der Molekulargrösse eines Körpers aus der Erniedrigung des Gefrierpunktes einer Lösung des betreffenden Körpers von bestimmten Gehalt. Um diese Methode beim Glykolimidohydrin in Anwendung zu bringen, bediente ich mich folgenden Apparates: Ein etwa 25 cm langes, 4 bis 5 cm im Durchmesser haltendes Reagensglas wurde mit einem doppelt durchbohrten Kork verschlossen. Die eine Bohrung umfasste ein bis unten in das Glas reichendes in $^1/_{100}$ Grade getheiltes *Beckmann*sches Thermometer. Die andere Bohrung hielt einen Rührstab, welcher das Thermometer umfasste. Der ganze Apparat wurde mit einem weiteren als Mantel dienenden unten geschlossenen Glascylinder umgeben und in eine Kältemischung aus Eis und Kochsalz eingesenkt.

Ich füllte nun zunächst das Reagensglas bis etwa zu einem Drittel mit destillirtem Wasser, um den Gefrierpunkt des Wassers genau zu ermitteln. Das Wasser wurde mehrere Male zum Gefrieren gebracht und ergab eine dreimalige Ablesung am Thermometer $3{,}68^0$ als den Gefrierpunkt des Wassers. Nachdem nun der Apparat sorgfältig getrocknet war, beschickte ich denselben mit einer Lösung von Glykolimidohydrin in Wasser, deren Verhältnisse ich in der untenstehenden Tabelle angegeben habe Ich brachte die Lösung mehrmals zum Gefrieren und zeigten sich folgende Resultate

Gewicht des Wassers	Gewicht der Substanz	Temperatur-Erniedrigung	Gefundene Molekulargrösse	Berechnete Molekulargrösse nach der Formel $CH_2OHC{=}^{NH}_{OH}$
30,583	0,915	0,65°	87,4	75
30,583	0,915	0,69°	82,3	75
30,583	0,915	0,67°	84,8	75
31,4715	0,7025	0,56°	75,75	75
31,4715	0,7025	0.54°	78,5	75
31,4715	0,7025	0,53°	80,	75
31,4715	0,7025	0,56°	75,75	75
31,4715	0,7025	0,56°	75,75	75

Bei der Berechnung der Molekulargrösse wurde folgende Formel zu Grunde gelegt: 19: $\frac{T \text{ Erniedrigung} \cdot \text{Gewicht des Lösungsmittels}}{\text{Gewicht der Substanz} \cdot 100.}$

2) Bestimmung der Molekulargrösse des Glykolimidohydrins nach *Beckmann*[1]) (Siedemethode).

Beckmann bestimmte die Molekulargrösse eines Körpers aus der Erhöhung des Siedepunktes einer Lösung des betreffenden Körpers von bestimmtem Gehalt. Es wurde hierzu der verbesserte *Beckmann*'sche Siedeapparat benutzt. Als Lösungsmittel nahm ich zunächst Alkohol. Da das Glykolimidohydrin in Form von komprimirten Tabletten sich in siedendem Alkohol kaum merklich löste, brachte ich dasselbe als lockeres Pulver in oben offne, unten zur Kapillare ausgezogene Glasröhrchen, welche so präparirt in den Apparat hineingeworfen wurden. Der schweren Löslichkeit des Imidohydrins halber konnte ich nur sehr geringe Mengen mit verhältnissmässig viel Lösungsmittel anwenden.

Gewicht des Alkohols	Gewicht der Substanz	Temperatur-Erhöhung	Gefundene Molekulargrösse	Berechnete Molekulargrösse nach der Formel
22,825	0,0635	0,05°	64	75
21,1075	0,0565	0,04°	77	75

[1]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 6, 437 . 8, 223.

In Wasser löst sich das Glykolimidohydrin sehr leicht und wandte ich daher zum folgenden Versuch Wasser als Lösungsmittel an, bei dem sich auch die Tablettenform der Substanz als geeignet erwies.

Gewicht des Wassers	Gewicht der Substanz	Temperatur-Erhöhung	Gefundene Molekulargrösse	Berechnete Molekulargrösse nach der Formel
13,2365	0,2415	0,12°	79	75
13,541	0,2125	0,10°	81	75

Die Berechnung der Molekulargrösse geschah nach der Formel:

$$\text{Konstante} \cdot \frac{\text{Gewicht der Substanz}}{\text{Temperatur-Erhöhung} \cdot \text{Gewicht des Lösungsmittels.}}$$

Aus den vorstehenden Untersuchungen ergiebt sich, dass der gefundene Körper, das Glykolimidohydrin, dieselbe Zusammensetzung und dieselbe Molekulargrösse, wie das Glykolamid besitzt, von dem letzteren aber wesentlich abweicht durch seinen viel höher gelegenen Schmelzpunkt (Glykolimidohydrin 160 bis 161°, Glykolamid 120°) und durch das oben angegebene Verhalten gegen neutrales Chlorkalcium. Auch unterscheiden sich beide durch ihre verschiedene Löslichkeit in absolutem Alkohol, in welchem das Glykolamid um vieles leichter löslich ist, wie das Imidohydrin. Bei gewöhnlicher Temperatur lösen sich etwa 2 gr Glykolamid in 100 gr absolutem Alkohol, während sich vom Glykolimidohydrin in derselben Menge Alkohol etwa 0,1 gr lösen. Eine genaue Bestimmung ergab folgende Löslichkeitsverhältnisse:

100 gr absoluter Alkohol lösen bei 12° 1,905 gr Glykolamid
100 „ „ „ „ „ 12° 1,90 „ „
100 „ „ „ „ „ 12° 0,096 „ Glykolimidohydrin
100 „ „ „ „ „ 12° 0,090 „ „

Ein weiteres Unterscheidungsmerkmal, welches jedoch nicht als massgebend hingestellt werden kann, liegt in der Art und Weise des Auskrystallisirens beider und in der Krystallform. Während das Imidohydrin in seidenglänzenden, leichten, weissen Krystallblättchen, die in der Flüssigkeit längere Zeit suspendirt

bleiben, aus Alkohol sich ausscheidet, krystallisirt das Glykolamid in festeren kompakten Krystalldrusen, die sich rasch zu Boden setzen.

Wie aus Vorangehendem ersichtlich, ist die Darstellung des Glykolimidohydrins aus dem freien Imidoäther eine einfache, wenn auch nur immer geringe Mengen des Körpers erhalten werden und habe ich im Folgenden einige der bekannten allgemeinen Darstellungsmethoden der Säureamide in Bezug auf das Glykolamid einer genaueren Bearbeitung unterworfen, um festzustellen, ob nicht auch hierbei das Glykolimidohydrin oder beide Isomere neben einander gebildet werden. Nach der zuerst von *Dumas* 1830 angewandten Methode bilden sich die Säureamide beim Erhitzen der Ammonsalze der Fettsäuren. Ich wandte diesen Versuch auf das glykolsaure Ammon an:

a. Eine neutrale Lösung von glykolsaurem Ammoniak, hergestellt aus Glykolsäure und wässrigem Ammoniak, wurde im Vakuum aus dem Oelbade destillirt. Der Luftdruck betrug 150 mm, die Innentemperatur im Kolben stieg nicht über 70°, während die Temperatur des Oelbades bis 150° stieg. Als nach Verlauf einer halben Stunde das Thermometer im Kolben auf 60° sank, wurde die Destillation eingestellt. Der Rückstand erstarrte krystallinisch, und zeigten die Krystalle nach dem Reinigen den Schmelzpunkt bei 115 bis 120°, waren demnach Glykolamid. Ebenso erhielt ich Glykolamid beim Erhitzen von Glykolsäure auf 120° im trocknen Ammoniakgasstrom.

Die Säureamide entstehen ferner aus den Cyaniden durch Anlagerung von Wasser und erfolgt diese Anlagerung häufig durch Einwirkung von konzentrirter Salzsäure oder Schwefelsäure in der Kälte[1]). Ich versuchte daher das Methylencyanhydrin durch Einwirkung dieser Säuren in das Amid überzuführen:

b. Zu diesem Zwecke wurde in eine ätherische Lösung des Methylencyanhydrins, die nicht vom Wasser befreit

[1]) Ber. d. chem. Ges. 10, 1061.

war, unter guter Kühlung Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet. Die Aetherlösung trennte sich in zwei Schichten, von denen die obere ätherische Schicht beim Eindunsten nichts hinterliess, die untere wässrige reichlich Salmiak abschied und Glykolsäure gab.

c. Derselbe Versuch wurde mit einer Lösung von Methylencyanhydrin in Wasser unter Zusatz einer gleichen Menge Alkohol wiederholt. Das neben Schwefelsäure und Aetzkali eingedunstete Filtrat schied Salmiak ab und liess Glykolsäure als Rückstand.

d. In 10 ccm einer wässrigen Methylencyanhydrinlösung wurden unter starker Abkühlung 5 ccm konzentrirte Salzsäure tropfenweise eingetragen, so dass sich die Temperatur des Gemisches nicht wesentlich erhöhte. Aus dieser Mischung wurde dann sofort mittelst einer überschüssigen Menge frisch gefällten Silberoxyds die freie Salzsäure und etwa noch vorhandene ungebundene Blausäure ausgefällt. Das Filtrat hinterliess über Schwefelsäure abgedunstet keinen nennenswerthen Rückstand.

e. In 50 ccm konzentrirter Schwefelsäure wurden unter starker Abkühlung 25 ccm wässriges Methylencyanhydrin eingetragen, das Gemisch hierauf in kaltes Wasser gegossen, die Schwefelsäure mit kohlensaurem Baryt unter Kühlung entfernt und das Filtrat eingedampft. Es hinterliess glykolsauren Baryt.

Die Versuche, durch Säuren das Methylencyanhydrin in das Glykolamid überzuführen, gaben kein Resultat, da die Verseifung des Cyanhydrins dabei eine vollständige ist und gleich bis zur Säurebildung geht. Ich liess nun statt der Säuren auf das Methylencyanhydrin kohlensaure Alkalien einwirken.

f. Etwa 20 ccm einer ätherischen Lösung von Methylencyanhydrin wurde mit Soda geschüttelt, dann sofort filtrirt und über Schwefelsäure eingetrocknet. Es schieden sich Krystalle ab, die nach dem Umkrystallisiren reines Glykolimidohydrin (Schmelzpunkt 160 bis 161°) lieferten.

g. 20 ccm ätherischer Methylencyanhydrinlösung wurden mit einer wässrigen neutralen Chlorkalciumlösung geschüttelt, die ätherische Flüssigkeit abgehoben, filtrirt und eingedunstet. Ich erhielt ebenfalls reines Glykolimidohydrin.

Die letzten beiden Versuche wurden von mir dann mit grösseren Mengen wiederholt, ich erhielt zwar Imidohydrin, jedoch war die erhaltene Menge desselben bei weitem geringer, wie bei der Darstellung aus dem Imidoäther.

Um die Einwirkung von Ammoniak auf das Glykolimidohydrin festzustellen, leitete ich in eine alkoholische Lösung des letzteren trocknes Ammoniakgas hinein bis zur Sättigung. Die Lösung wurde dann auf dem Wasserbade erhitzt bis zur Austreibung des Ammoniaks. Nach dem Erkalten schied sich das Imidohydrin unverändert wieder ab. Ammoniak hatte keine Zersetzung bewirkt.

Nachdem mir die Ueberführung des Glykolimidoäthers in das Imidohydrin gelungen ist, war die Annahme gerechtfertigt, dass letzteres sich auch wieder in den Glykolimidoäther überführen lasse und habe ich in Folgendem hierüber nach den Angaben von *Tafel* und *Enoch*[1]) genauere Versuche angestellt. *Tafel* und *Enoch* versuchten, aus den Säureamiden Verbindungen derselben mit dem Silber herzustellen, um durch letztere weitere Aufschlüsse über die Constitution der Säureamide zu erhalten. Dieselben stellten fest, dass eine Verbindung mit dem Silber nicht bei den Amiden der Fettsäurereihe durch die von ihnen angewandte Methode zu erhalten sei, wohl aber gingen die Amide der aromatischen Reihe diese Verbindung ein. Aus diesen so erhaltenen Silbersalzen schieden *Tafel* und *Enoch* durch Behandlung derselben mit einer zur Abscheidung des Silbers ungenügenden Menge Salzsäure oder Schwefelwasserstoff die Amide wieder ab. Ausserdem gelang es ihnen, durch Einwirkung von Jodäthyl auf die Silbersalze unter Ausschluss von Wasser die Imidoäther zu erhalten, welche mit den nach der Methode von *Pinner* hergestellten Imidoäthern sich als identisch erwiesen.

[1]) Ber. d. chem. Ges., Jahrg. 23, 1, 103—105.

Die Herstellung des Benzamidsilbers nach *Tafel* und *Enoch* gelang leicht, ebenso die Abscheidung des Benzamids aus dieser Silberverbindung mit einer ungenügenden Menge Salzsäure.

Ich versuchte nun zunächst die Silberverbindung des gewöhnlichen Glykolamids herzustellen, indem ich nach *Tafel* und *Enoch* gleiche Moleküle Glykolamid und Silbernitrat in Wasser löste und dieser Lösung die äquivalente Menge Kalilauge zusetzte. Es entstand ein völlig schwarzer Niederschlag. Mehrmalige Versuche ergaben dasselbe Resultat. Die qualitative Prüfung dieser gut ausgewaschenen Silberniederschläge auf einen Stickstoffgehalt liess keinen Stickstoff erkennen. Ebenso gab die quantitative Untersuchung mehrerer derartigen Niederschläge auf Stickstoffgehalt ein negatives Resultat. Es wird demnach das Silbersalz des Glykolamids auf diesem Wege nicht gebildet, der erhaltene Niederschlag bestand aus Silberoxyd.

Derselbe Versuch wurde mit dem Glykolimidohydrin gemacht. 1,0665 gr des Imidohydrins wurden mit der berechneten Menge Silbernitrat in Wasser gelöst und zu dieser Lösung die äquivalente Menge Kalihydrat hinzugesetzt. Es entstand ein weisser bis hellbrauner, voluminöser Niederschlag, der nach dem Auswaschen und Trocknen neben Schwefelsäure auf den Stickstoffgehalt untersucht wurde. Der Stickstoff wurde durch Destillation der Substanz mit Natronlauge und Einleiten des entstandenen Ammoniaks in eine gemessene Menge Normalschwefelsäure bestimmt. Ich fand in 0,1485 gr des Silberniederschlages 0,010472 gr Stickstoff, welches einem Prozentsatz von 7,052 Stickstoff entspricht. Berechnete Menge Stickstoff nach der Formel = 7,69 %. Das Glykolimidohydrin bildet demnach einen Silbersalz. Als weiterer Beweis für letzte Behauptung gelten die folgenden nach *Tafel* und *Enoch* ausgeführten Versuche.

Eine Probe des noch feuchten Silbersalzes wurde mit der zur Bindung des Silbers ungenügenden Menge Salzsäure versetzt, so dass die Flüssigkeit keine saure Reaktion zeigte. Das Filtrat wurde auf dem Wasserbade zur Trockne gedampft. der Rückstand mit absolutem Alkohol wiederholt ausgekocht,

filtrirt und das Filtrat mit Aether versetzt. Das Imidohydrin schied sich als solches wieder ab.

Eine zweite Probe des noch feuchten Silbersalzes wurde mit Wasser angerieben und in die Mischung Schwefelwasserstoff hineingeleitet, bis eben der Geruch nach demselben bemerkbar war. Das überschüssige Gas wurde sofort mittelst Durchleiten eines Luftstroms entfernt und die Flüssigkeit dann auf dem Wasserbade eingedampft. Nach genügender Konzentration wurde dieselbe filtrirt und das Filtrat mit Alkohol und Aether versetzt. Nach Verlauf von einigen Tagen hatte sich auch hier das Imidohydrin wieder abgeschieden.

Der übrige Theil des Silbersalzes wurde neben Schwefelsäure völlig getrocknet und dann gewogen. Ich setzte die äquivalente Menge Jodäthyl und etwa 20 ccm wasserfreien Aether zu. Bei gewöhnlicher Temperatur war selbst nach fünfwöchentlicher Einwirkung keine Reaktion der beiden Substanzen auf einander zu bemerken. Ich erhitzte daher eine neue Mischung der beiden Körper unter Zusatz von wasserfreiem Aether im zugeschmolzenen Rohr zunächst 3 Stunden lang bis 70°. Das Silbersalz war hierbei theilweise umgesetzt, was sich durch eine Gelbfärbung desselben zu erkennen gab. Um festzustellen, welche Temperatur die zur völligen Umsetzung geeignetste sei, machte ich mehrere Versuche bei höheren Temperaturen und zwar je einen Versuch bei 95°, bei 110°, bei 135° und bei 155°. Die Dauer der Erhitzung betrug etwa 3 bis 4 Stunden. Es hatte zwar bei allen Versuchen eine Einwirkung des Jodäthyls auf das Silbersalz stattgefunden, da sich gelbes Jodsilber abgeschieden hatte, aber keiner dieser Versuche lieferte das gewünschte Resultat. In die bei denselben erhaltenen ätherischen Auszüge wurde trocknes Salzsäuregas eingeleitet, welches sofort eine weisse Trübung hervorrief, die wohl von gebildetem salzsauren Imidoäther herrühren konnte, deren Mengen aber so geringe waren, dass eine Abscheidung des freien Imidoäthers mit kohlensaurem Alkali zu keinem Resultate führte. Als Rückstand erhielt ich nur Jodammonium. Die in den Röhren bleibenden Reste kochte ich mit Alkohol aus und konnte ich ebenfalls aus diesen Lösungen als Endprodukt nur Jodammonium in reichlichen

Mengen nachweisen. Es ging demnach bei den höheren Temperaturen, denen das Silbersalz mit dem Jodäthyl ausgesetzt wurde, eine eingreifende Zersetzung des Imidohydrins vor sich, die bis zur Bildung von Jodammonium führte.

Verhalten des **Glykolimidohydrins** und des Glykolamids gegen Chlorkalcium, Chlorbarium, Kupferchlorid etc.

Dass das Glykolimidohydrin durch neutrales Chlorkalcium schon in der Kälte zu glykolsaurem Kalk umgewandelt wird, während das Glykolamid diese Reaktion nicht zeigt, habe ich schon Anfangs dieser Arbeit nachgewiesen. Ich wiederholte nun den Versuch nochmal mit äquivalenten Mengen der Substanzen und gewogenen Mengen des Lösungsmittels und dehnte ich die Versuche auch auf andere Chloride aus.

0,1 gr Glykolimidohydrin wurden in 5 gr Wasser gelöst, mit der äquivalenten Menge neutralem krystallisirten Chlorkalcium ($Ca\,Cl_2 + 6\,H_2O$) = 0,145 gr versetzt. Die Lösung schied nach starker Abkühlung reichliche Mengen glykolsauren Kalk ab.

Das Glykolamid ebenso behandelt giebt selbst nach dem Aufkochen und Eindampfen der Lösung keinen glykolsauren Kalk. Der erhaltene Rückstand wurde mit etwas Alkohol versetzt, die sich dabei abscheidenden Krystalle von der Chlorkalciumhaltigen Mutterlauge getrennt, in Alkohol gelöst und mit Aether wieder abgeschieden. Sie erwiesen sich als unverändertes Glykolamid. Nach den Angaben von *Heintz* [1]) wird das Glykolamid nach öfterem Eindampfen seiner wässrigen Lösung dahin verändert, dass die Lösung sauer reargirt und sich theilweise saures glykolsaures Ammon bildet. *Heintz* schied mit Kupferchlorid aus den Lösungen glykolsaures Kupfer ab. Ich fand diese Angaben insofern bestätigt, dass die zuerst neutrale Lösung des Glykolamids erst nach dreimaligem Eindampfen zur Trockne und Wiederauflösen merklich saure Reaktion zeigte. Mit Kupferchlorid konnte ich nach dieser

[1]) Annalen 114, 450.

Behandlung noch kein glykolsaures Kupfer erhalten, ebensowenig erhielt ich mit Chlorkalcium glykolsauren Kalk. Die Umwandlung des Glykolamids in nachweisbare Mengen des sauren Ammonsalzes geht also jedenfalls erst nach längerem Erhitzen und häufiger wiederholtem Eindampfen der wässrigen Lösung vor sich, so dass durch diesen Versuch die oben angegebene Thatsache, dass das Glykolamid selbst nach dem Erhitzen und Eindampfen mit Chlorkalcium keinen glykolsauren Kalk liefert, sich bestätigt.

Es wurden dann 0,1 gr Glykolimidohydrin in 0,5 gr Wasser gelöst und mit der äquivalenten Menge Chlorbarium ($Ba\,Cl_2, 2\,H_2\,O$) = 0,163 gr versetzt. Bei gewöhnlicher Temperatur, auch bei starker Kühlung, konnte ich keine Ausscheidung bemerken, da der glykolsaure Baryt sehr leicht in Wasser löslich ist. Nach dem Erhitzen und Eindampfen der Lösung jedoch erhielt ich eine weisse Krystallmasse, die ich wieder in Wasser löste. Mittelst verdünnter Schwefelsäure wurde hieraus der Baryt als schwefelsaures Salz gefüllt, das Filtrat mit kohlensaurem Kalk gekocht und dann filtrirt. Die so erhaltene Flüssigkeit gab beim Eindampfen die charakteristischen Krystalle des glykolsauren Kalks.

Das auf dieselbe Weise behandelte Glykolamid gab kein glykolsaures Barytsalz, sondern wurde aus der Lösung das Glykolamid unverändert wieder erhalten.

Dann wurden 0,1 gr Glykolimidohydrin in 5 gr Wasser gelöst und mit der äquivalenten Menge Kupferchlorid ($Cu\,Cl_2, 2\,H_2\,O$) = 0,113 gr versetzt. Nach eintägigem Stehenlassen und starker Abkühlung erhielt ich keine Abscheidung. Beim Eindampfen der Lösung nahm der Rückstand eine theilweise rothe Farbe an, durch eine beginnende Reduktion des Kupferoxydsalzes zu Oxydul hervorgerufen. Derselbe wurde mit Alkohol ausgezogen und schied der Auszug auf Zusatz von Aether das Imidohydrin wieder ab.

Das Glykolamid reargirte mit Kupferchlorid ebenfalls nicht.

Als letzten Versuch löste ich 0,1 gr Glykolimidohydrin in 0,5 gr Wasser und setzte dazu die äquivalente Menge Chlorkalium und dampfte zur Trockne ein. Der Rückstand wurde

mit Alkohol ausgekocht, mit Aether versetzt und schied das Imidohydrin unverändert wieder ab. Ebensowenig wirkte das Glykolamid auf Chlorkalium ein.

Einwirkung von Salzsäure auf das **Glykolimidohydrin** und das Glykolamid.

Durch nachstehende Versuche suchte ich festzustellen, welche Veränderungen das Imidohydrin einerseits und das Glykolamid anderseits durch Einwirkung von Salzsäure erleiden.

Zu dem Zwecke wurde über völlig trocknes Glykolimidohydrin zunächst bei gewöhnlicher Temperatur etwa 10 Minuten lang ein Strom trocknen Salzsäuregases geleitet. Die Substanz sinterte stark zusammen. Nachdem dann durch einen trocknen Luftstrom die anhängende Salzsäure entfernt war, wurde der so erhaltene Körper mit wenig Alkohol übergossen, in welchem er sich beim Erwärmen leicht auflöste. Durch Zusatz von Aether erhielt ich einen reichlichen Niederschlag von Krystallen, die auf einem Filter gesammelt, mit Aether abgewaschen und getrocknet wurden, im übrigen ganz das Aussehen des Imidohydrins hatten. Die wässrige Lösung der Krystalle gab mit Silbernitrat eine starke Fällung von Chlorsilber. Der Schmelzpunkt des Körpers lag bei 135°, wobei die geschmolzene Masse eine hellbraune Farbe annahm. Eine Chlorbestimmung der Substanz ergab 31,1 Prozent.

Das Glykolamid nahm bei derselben Behandlung ebenfalls Salzsäure auf, da das einmal umkrystallisirte Produkt mit Silberlösung eine Fällung von Chlorsilber gab. Eine Bestimmung des Chlorgehalts ergab jedoch nur 10,6 Prozent.

Bei folgendem Versuch wandte ich ein Lösungsmittel für das Imidohydrin und Amid an, welches völlig wasserfrei war. Ich nahm hierzu wasserfreien Alkohol und leitete, nachdem das Imidohydrin zugesetzt war, trocknes Salzsäuregas hinein. Während des Einleitens der Salzsäure trat starke Erwärmung der Flüssigkeit ein und das Imidohydrin löste sich völlig und rasch auf. Nach 10 Minuten langer Einleitung kühlte ich die Lösung stark ab, erhielt jedoch keine Ausscheidung. Ein

Niederschlag entstand erst auf Zusatz von Aether. Nach dem Auswaschen und Trocknen wurden zwei Chlorbestimmungen gemacht, die 32,35 und 31,71 Prozent zeigten.

Das Glykolamid löste sich im Gegensatz zum Imidohydrin bei gewöhnlicher Temperatur in dem zugesetzten absoluten Alkohol auf. Beim Hineinleiten von Salzsäure hingegen schied sich sofort unter Erwärmung des Alkohols ein Niederschlag ab, der sich in dem Masse, wie Salzsäure zugeleitet wurde, vermehrte. Nachdem die Einwirkung der Salzsäure 10 Minuten lang angedauert hatte, wurde der Inhalt des Kölbchens stark abgekühlt und der Niederschlag gesammelt, mit Aether ausgewaschen und getrocknet. Die erhaltene weisse Krystallmasse verflüchtigte sich auf dem Platinblech ohne zu schmelzen vollständig. Einige Chlorbestimmungen ergaben 64,75; 65,13; 65,45 Prozent Chlor. Ich erhielt demnach aus dem Glykolamid fast reinen Salmiak. Nach der Formel NH_4Cl berechnet enthält der Salmiak 66,35 Prozent Chlor.

Ich versuchte nun noch festzustellen, wie die Salzsäure auf beide bis auf 100° erhitzten Amide einwirkte und tauchte daher das Kölbchen, welches zunächst das trockne Imidohydrin enthielt in ein zum Sieden erhitztes Wasserbad und leitete dann etwa 10 Minuten lang trocknes Salzsäuregas darüber. Der Inhalt des Kölbchens wurde während des Einleitens der Salzsäure bei der Siedetemperatur des Wassers theilweise flüssig, erstarrte aber beim Erkalten sofort wieder. Nachdem nun noch durch einen trocknen Luftstrom aus dem wieder auf 100° erhitzten Kölbchen das überschüssige Salzsäuregas entfernt war, versuchte ich den Rückstand in Alkohol zu lösen, in welchem er sich vollständig und leicht auflöste. Auf Zusatz von Aether erhielt ich eine reichliche Krystallabscheidung. Nach dem Auswaschen und Trocknen zeigten die Krystalle einen Chlorgehalt von 31,51 Prozent.

Derselbe Versuch mit Glykolamid gab folgendes Resultat. Beim Erhitzen des Kölbchens im Wasserbade während des Ueberleitens von Salzsäure wurde die Masse theilweise flüssig und erstarrte beim Erkalten wieder krystallinisch. Mit dieser Krystallmasse wurde, ohne sie umzukrystallisiren, eine Chlorbestimmung vorgenommen und zeigte dieselbe 9,72 Prozent

Chlorgehalt. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol war der Chlorgehalt auf 7 Prozent zurückgegangen und wurde derselbe nach jedesmaligem Umkrystallisiren geringer, so dass ich schliesslich nach fünfmaliger Reinigung das reine Amid ohne Chlorreaktion wiedererhielt, Schmp. 115 bis 120°. Mit Kalkwasser gekocht und eingedampft erhielt ich aus dem Amid reichliche Mengen glykolsauren Kalk.

Da die Einwirkung des trocknen Salzsäuregases auf das Imidohydrin bei sämmtlichen drei vorangehenden Versuchen die gleiche war, versuchte ich noch festzustellen, wie der Vorgang bei gleichzeitiger Anwesenheit von Wasser verlief. Ich dampfte daher eine Probe des Imidohydrins mit wässriger konz. Salzsäure auf dem Wasserbade zur Trockne, nahm den Rückstand mit Alkohol auf und setzte Aether zu. Der Aether schied auch aus dieser Lösung die Krystalle des salzsauren Imidohydrins ab. Dieselben gaben mit Silbernitratlösung eine reichliche Abscheidung von Chlorsilber, zeigten ausserdem den Schmelzpunkt des salzsauren Imidohydrins bei 135°.

Das Glykolamid zersetzte sich mit wässriger Salzsäure eingedampft sofort zu Salmiak und Glykolsäure.

Die voranstehenden Versuche zeigen also, dass das Imidohydrin mit der Salzsäure ein normales, relativ beständiges Salz bildet, dem die Formel: $CH_2OHC\begin{matrix}-NHH\,Cl\\-OH\end{matrix}$ zukäme. Die Berechnung nach dieser Formel ergiebt bei dem Salz einen Chlorgehalt von 31,83 Prozent. Die ausgeführten Chlorbestimmungen entsprechen diesem Gehalt: 31,1; 32,35; 31,71; 31,51;

Das salzsaure Glykolimidohydrin löst sich leicht in Alkohol, es schmilzt bei 135°, hat dasselbe Aussehen, wie das freie Imidohydrin und ist ebenso wie dieses sehr voluminös.

Das Glykolamid bildet kein salzsaures Salz.

Mit Platinchlorid in wässriger oder alkoholischer Lösung giebt das salzsaure Glykolimidohydrin ein in schönen grossen Rhomboedern krystallisirendes Doppelsalz. Dasselbe wurde bei 110° getrocknet und zeigte einen Platingehalt von 34,52 %. Es entspricht demnach die Zusammensetzung desselben der

Formel: $\left(C H_2 O H C \begin{matrix} N H H Cl \\ O H \end{matrix}\right)_2 Pt Cl_4$, nach welcher Formel berechnet das Salz 34,82 % Platin enthält.

Sowohl das mit Salzsäure behandelte wie auch das reine Glykolamid bildet ein analoges Platinsalz nicht, sondern zersetzt sich unter Abscheidung von Platinsalmiak.

Schwefelsaures Glykolimidohydrin.

$$\left(C H_2 O H C \begin{matrix} N H \\ O H \end{matrix}\right)_2 H_2 S O_4$$

Die Einwirkung von Schwefelsäure auf das Glykolimidohydrin entspricht derjenigen der Salzsäure. Da bei der Behandlung des Imidohydrins mit Salzsäure das Arbeiten unter Wasserausschluss nicht nöthig, so wurde diese Vorsicht in Folgendem ebenfalls ausser Acht gelassen. Ich nahm molekulare Mengen beider, indem ich die Lösung des Imidohydrins in der verdünnten Schwefelsäure auf dem Wasserbade bis nicht ganz zur Trockne eindampfte. Die zurückbleibende konzentrirte wässrige Lösung gab auf Zusatz von Alkohol sofort eine reichliche Krystallabscheidung, die durch weiteren Zusatz von Aether nicht vermehrt wurde. In Wasser gelöst schieden die Krystalle auf Zusatz von Chlorbarium und einiger Tropfen verdünnter Salzsäure einen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt ab. In dem erhaltenen Salz wurde der Schwefelsäuregehalt in Form von schwefelsaurem Baryt bestimmt und fand ich einen Prozentgehalt von 39,41 Schwefelsäure ($H_2 S O_4$). Der nach der Formel: $\left(C H_2 O H C \begin{matrix} N H \\ O H \end{matrix}\right)_2 H_2 S O_4$ berechnete Gehalt an Schwefelsäure ($H_2 S O_4$) beträgt 39,5 %. Das schwefelsaure Glykolimidohydrin ist in Alkohol und Aether unlöslich, schmilzt nicht, sondern beginnt bei 150 bis 160° zu verkohlen. Es krystallisirt in weissen seidenglänzenden Krystallblättchen von derselben Form, wie das reine und salzsaure Glykolimidohydrin.

Die Behandlung des Glykolamids mit der molekularen Menge Schwefelsäure nach derselben Methode, wie die des Imidohydrins ergab Folgendes: Der nach dem Eindampfen erhaltene krystallinische Rückstand verflüchtigte sich nach dem Auswaschen mit Alkohol auf dem Platinblech unter Zersetzung,

ohne Hinterlassung eines auf organische Substanz deutenden schwarzen Rükstandes. Die von den Krystallen abfiltrirte alkoholische Waschflüssigkeit reargirte stark sauer. Dieselbe wurde eingedampft und der flüssige gelbliche Rückstand mit Wasser aufgenommen, unter Zusatz einer überschüssigen Menge Kalciumkarbonats etwa 10 Minuten lang gekocht und dann die heisse Flüssigkeit vom ungelösten Theil abfiltrirt. Beim Zusatz des Kalciumkarbonats trat ein deutlich bemerkbares Aufbrausen ein. Die Flüssigkeit gab nach dem Abkühlen und nach mehrstündigem Stehenlassen eine starke Abscheidung von glykolsaurem Kalk. Es hatte sich also aus dem Glykolamid bei der Behandlung mit Schwefelsäure schwefelsaures Ammon und Glykolsäure gebildet.

Auch die Behandlung mit Salpetersäure gab ähnliche Resultate.

Salpetersaures **Glykolimidohydrin.**

$$CH_2OHC\begin{matrix}NHHNO_3\\OH\end{matrix}$$

Das Glykolimidohydrin mit der molekularen Menge Salpetersäure bis beinahe zur Trockne gedampft hinterliess eine Krystallmasse, welche sich leicht in Alkohol löste. Aether schied aus dieser Lösung das Salz wieder ab. Die wässrige Lösung der gut mit Aether ausgewaschenen Krystalle gab mit Ferrosulfatlösung und konz. Schwefelsäure die für das Vorhandensein der Salpetersäure charakteristische braune Zone. Die Krystalle schmolzen bei 95° ohne Zersetzung und zeigten eine von den salz- und schwefelsauren Salzen abweichende Krystallform in langen Nadeln.

Das Glykolamid verhielt sich bei der Behandlung mit molekularen Mengen Salpetersäuren analog, wie bei der mit Salzsäure und Schwefelsäure. Es blieb salpetersaures Ammon und Glykolsäure zurück. Letztere konnte ebenso, wie bei der Behandlung mit Schwefelsäure angegeben, durch Kochen mit kohlensaurem Kalk, Filtriren der heissen Flüssigkeit und Stehenlassen als glykolsaurer Kalk abgeschieden werden.

Das Resultat der letzten Versuche war nochmals kurz zusammengefasst Folgendes:

Das Glykolimidohydrin bildet mit Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure normale Salze, während das Glykolamid die den Säuren entsprechenden Ammonsalze neben Glykolsäure bildet.

Die Eigenschaften der drei hergestellten Salze des Glykolimidohydrins sind in untenstehender Tabelle übersichtlich zusammengestellt.

Glykolimidohydrin	Löslichkeit in			Schmelzpunkt	Krystallform
	Wasser	Alkohol	Aether		
Salzsaures	leicht	leicht	unlöslich	135° unter Zersetzung	seidenglänzende Blättchen
Schwefelsaures	do.	unlöslich	do.	verkohlt bei 150 bis 160°	do.
Salpetersaures	do.	leicht	do.	95° ohne Zersetzung	lange Nadeln

Das Glykolimidohydrin verhält sich, wie ich nachgewiesen habe, gegen die Säuren wie eine starke Base und suchte ich aus diesem Grunde zu ermitteln, wie dasselbe auf die gebräuchlichsten Indikatoren einwirkt, um hierdurch eventuell eine alkalische Reaktion festzustellen. Zum Vergleich machte ich dieselben Versuche mit dem Glykolamid.

Die wässrige Lösung sowohl des Imidohydrins wie auch des Amids veränderte weder blaues noch rothes Lakmuspapier.

Ebenso blieben beide Lösungen auf Zusatz von Phenolphtaleinlösung farblos.

Methylorange durch einen Tropfen sehr verdünnter Schwefelsäure angesäuert und roth gefärbt, gab auf Zusatz einer genügenden Menge Imidohydrins die gelbe Farbe des neutralen Indikators, während ein Zusatz von Glykolamid die rothe Farbe unverändert liess.

Ebenso brachte Imidohydrin die beim Tropäolin durch einen Tropfen verdünnter Säure hervorgerufene rothe Färbung zum Verschwinden, während Glykolamid dieses nicht that.

Eine alkalische Reaktion des Glykolimidohydrins war demnach hieraus nicht ersichtlich, es reagirte vielmehr neutral und sind die Veränderungen, die es bei den angesäuerten Indikatoren, dem Methylorange und Tropäolin, hervorruft, auf die Bildung von neutralen Salzen zurückzuführen

Da aus dem Glykolimidoäther wie nachgewiesen sowohl das Glykolimidohydrin wie auch das Glykolamid entstehen, wäre es zweifelhaft, welchem von beiden Körpern die Formel: $CH_2OHC\begin{matrix}=NH\\-OH\end{matrix}$ und welchem die Formel $CH_2OHC\begin{matrix}=O\\-NH_2\end{matrix}$ zukommt. Ein Silbersalz bildet nur das Imidohydrin ebenso, wie die von *Tafel* und *Enoch* hergestellten Silbersalze der Amide der aromatischen Reihe.

Das Silberatom kann aber nur in die Gruppe OH eingetreten sein, da im Imidohydrin die NH Gruppe ausgeprägte basische Eigenschaften zeigt, indem dasselbe durch Anlagerung von Säuren normale Salze bildet. Es ergiebt sich hieraus, dass das Glykolimidohydrin die Zusammensetzung $CH_2OHC\begin{matrix}=NH\\-OH\end{matrix}$ hat.

Tafel und *Enoch* konnten nach Ihren Angaben nur von den Amiden der aromatischen Reihe die Silbersalze herstellen, während es ihnen bei keinem Amid der aliphatischen Reihe gelungen ist. In der vorliegenden Arbeit habe ich jedoch nachgewiesen, dass von den beiden isomeren Glykolamiden, die den Amiden der letzteren Reihe angehören, das Glykolimidohydrin ein den obigen analoges Silbersalz bildet, während das Glykolamid dieses nicht thut.

Es ist demnach die Vermuthung gerechtfertigt, dass die Amide der aromatischen Reihe, welche das Silbersalz bilden, eine den Imidohydrinen entsprechende Konstitution haben, dass also z. B. die Formel für das Benzamid nicht $C_6H_5C\begin{matrix}=O\\-NH_2\end{matrix}$, sondern $C_6H_5C\begin{matrix}=NH\\-OH\end{matrix}$ sei und dass die Amide der aromatischen Reihe von der Zusammensetzung $R-C\begin{matrix}=O\\-NH_2\end{matrix}$ zur Zeit noch unbekannt sind.

Am Schlusse dieser Arbeit erfülle ich die angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Freunde und Lehrer Herrn Professor Dr. *Eschweiler*, auf dessen Veranlassung und unter dessen Beihülfe vorstehende Arbeit entstanden ist, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Geboren wurde ich *Anton Steiner,* Sohn des *Anton Steiner* und der *Maria Steiner,* geb. *Sarazin,* zu Bocholt in Westfalen am 9. März 1861 und bin ich katholischer Confession. Meine Eltern wohnen noch jetzt in Bocholt und ist mein Vater Vorstand der dortigen Reichsbanknebenstelle.

Nachdem ich zu Hause die übliche Vorbildung genossen, besuchte ich das Gymnasium zu Münster i. W., welches ich im Jahre 1879 mit dem Reifezeugniss für Prima verliess. Ich beendete dann in Vlotho a. d. Weser im Jahre 1882 meine dreijährige Lehrzeit in der dortigen Apotheke und als ich das pharmazeutische Gehilfenexamen „recht gut“ bestanden hatte, absolvirte ich in München im Jahre 1887 nach dreijähriger Konditionszeit und den vorgeschriebenen Studiensemestern das pharmazeutische Staatsexamen mit „sehr gut“.

Im Jahre 1890 übernahm ich die Apotheke in Vlotho a. d. Weser, die ich bis 1894 im Besitz hatte. Nach Verkauf derselben begann ich im chemischen Laboratium der technischen Hochschule zu Hannover die vorliegende Arbeit „Ueber die Constitution der Säureamide“ unter Leitung des Herrn Professor Dr. *Eschweiler* und beendete meine Studien in Erlangen vom Herbst 1895 bis 1896, woselbst ich am 28. October 1896 die mündliche Prüfung zur Erlangung der Doktorwürde ablegte.